

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
20 juin 2002 (20.06.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/48290 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C10G 65/04, 65/12

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/03976

(22) Date de dépôt international :  
13 décembre 2001 (13.12.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
00/16368 15 décembre 2000 (15.12.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : INSTI-  
TUT FRANCAIS DU PETROLE [FR/FR]; 1 et 4, avenue  
de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR).

Eric [FR/FR]; 44, rue le Val Sablons, F-78400 Chatou  
(FR). MARCHAL-GEORGE, Nathalie [FR/FR]; 12,  
route du Millénaire, F-69230 Saint Genis Laval (FR).  
CSERI, Tivadar [HU/FR]; 5, Terrasse des Reflets,  
F-92400 Courbevoie (FR). MARION, Pierre [FR/FR];  
15, rue Louis Barthou, F-92160 Antony (FR). GUERET,  
Christophe [FR/FR]; 43, Grande rue de la Plaine, F-69560  
St Romain en Gal (FR). KASZTELAN, Slavik [FR/FR];  
27, rue Quencau, F-92500 Rueil Malmaison (FR).

(74) Mandataire : ELMALEH, Alfred; Institut Francais du  
Pétrole, 1 et 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Mal-  
maison Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : BR, JP, KR, US.

(84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, CH,  
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE, TR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BENAZZI,

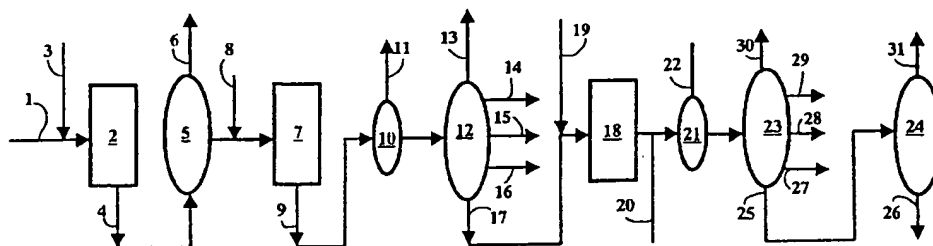
Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: IMPROVED FLEXIBLE METHOD FOR PRODUCING OIL BASES AND DISTILLATES BY HYDROISOMERIZA-  
TION-CONVERSION ON A WEAKLY DISPERSED CATALYST FOLLOWED BY CATALYTIC DEWAXING

(54) Titre : PROCEDE FLEXIBLE AMELIORE DE PRODUCTION DE BASES HUILES ET DE DISTILLATS PAR  
UNE CONVERSION-HYDROISOMERISATION SUR UN CATALYSEUR FAIBLEMENT DISPERSE SUIVIE D'UN  
DEPARAFFINAGE CATALYTIQUE



(57) Abstract: The invention concerns a method for simultaneously producing very high quality oil bases and high quality middle distillates comprising successive steps of hydroisomerization and catalytic dewaxing. The hydroisomerization is carried out in the presence of a catalyst containing at least a noble metal deposited on an amorphous acid support, the metal dispersion being less than 20 %. The support is preferably an amorphous silica-alumina. The catalytic dewaxing is carried out in the presence of a catalyst containing at least a hydro-dehydrogenating element (group VIII) and at least a molecular sieve selected among ZBM-30, EU-2 and EU 11.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé, amélioré, de fabrication d'huiles de base de très haute qualité et de production simultanée de distillats moyens de haute qualité, comportant les étapes successives d'hydroisomérisation et déparaffinage catalytique. L'hydroisomérisation se déroule en présence d'un catalyseur contenant au moins un métal noble déposé sur un support acide amorphe, la dispersion en métal étant inférieure à 20 %. De préférence le support est une silice-alumine amorphe. Le déparaffinage catalytique se déroule en présence d'un catalyseur contenant au moins un élément hydro-déshydrogénant (groupe VIII) et au moins un tamis moléculaire choisi parmi ZBM-30, EU-2 et EU-11.

WO 02/48290 A1



— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

**PROCÉDÉ FLEXIBLE AMELIORE DE PRODUCTION DE BASES HUILES ET DE DISTILLATS  
PAR UNE CONVERSION-HYDROISOMERISATION SUR UN CATALYSEUR FAIBLEMENT  
DISPERSE SUIVIE D'UN DEPARAFFINAGE CATALYTIQUE**

- 5 La présente invention concerne un procédé amélioré de fabrication d'huiles de base de très haute qualité c'est à dire possédant un haut indice de viscosité (VI), une bonne stabilité UV et un faible point d'écoulement, à partir de charges hydrocarbonées (et de préférence à partir de charges hydrocarbonées issues du procédé Fischer-Tropsch ou à partir de résidus d'hydrocraquage), avec éventuellement simultanément la
- 10 production de distillats moyens (gazoles, kérosène notamment) de très haute qualité, c'est-à-dire possédant un faible point d'écoulement et un indice de cétane élevé.

**Art antérieur**

- 15 Les lubrifiants de haute qualité sont d'une importance primordiale pour le bon fonctionnement des machines modernes, des automobiles, et des camions.

Ces lubrifiants sont le plus souvent obtenus par une succession d'étapes de raffinage permettant l'amélioration des propriétés d'une coupe pétrolière. En particulier un

20 traitement des fractions pétrolières lourdes à fortes teneurs en paraffines linéaires ou peu ramifiées est nécessaire afin d'obtenir des huiles de base de bonne qualité et ce avec les meilleurs rendements possibles, par une opération qui vise à éliminer les paraffines linéaires ou très peu branchées, des charges qui seront ensuite utilisées en tant que huiles de base.

- 25 En effet, les paraffines de haut poids moléculaire qui sont linéaires ou très faiblement branchées et qui sont présentes dans les huiles conduisent à des points d'écoulement hauts et donc à des phénomènes de figeage pour des utilisations à basse température. Afin de diminuer les valeurs des points d'écoulement, ces paraffines
- 30 linéaires pas ou très peu branchées doivent être entièrement ou partiellement éliminées.

- Un autre moyen est le traitement catalytique en présence ou en absence d'hydrogène et, compte tenu de leur sélectivité de forme, les zéolithes sont parmi les catalyseurs
- 35 les plus utilisés.

Des catalyseurs à base de zéolithes telles que les ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35 et ZSM-38 ont été décrits pour leur utilisation dans ces procédés.

Tous les catalyseurs utilisés actuellement en hydroisomérisation sont du type bifonctionnels associant une fonction acide à une fonction hydrogénante. La fonction  
5 acide est apportée par des supports de grandes surfaces ( $150 \text{ à } 800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  généralement) présentant une acidité superficielle, telles que les aluminés halogénées (chlorées ou fluorées notamment), les aluminés phosphorées, les combinaisons d'oxydes de bore et d'aluminium, les silices-aluminés amorphes et les silice-aluminés. La fonction hydrogénante est apportée soit par un ou plusieurs métaux du groupe VIII  
10 de la classification périodique des éléments, tels que fer, cobalt, nickel, ruthénium, rhodium, palladium, osmium, iridium et platine, soit par une association d'au moins un métal du groupe VI tels que chrome, molybdène et tungstène et au moins un métal du groupe VIII.

15 L'équilibre entre les deux fonctions acide et hydrogénante est le paramètre fondamental qui régit l'activité et la sélectivité du catalyseur. Une fonction acide faible et une fonction hydrogénante forte donnent des catalyseurs peu actifs et sélectifs envers l'isomérisation alors qu'une fonction acide forte et une fonction hydrogénante faible donnent des catalyseurs très actifs et sélectifs envers le craquage. Une  
20 troisième possibilité est d'utiliser une fonction acide forte et une fonction hydrogénante forte afin d'obtenir un catalyseur très actif mais également très sélectif envers l'isomérisation. Il est donc possible, en choisissant judicieusement chacune des fonctions d'ajuster le couple activité/sélectivité du catalyseur.

25 La demanderesse se propose donc, selon le procédé décrit dans l'invention, de produire conjointement des distillats moyens de très bonne qualité, des bases huiles de VI et de point d'écoulement au moins égaux à ceux obtenus avec un procédé d'hydrosourage et/ou d'hydrocraquage.

### 30 Objet de l'invention

La demanderesse a porté ses efforts de recherche sur la mise au point d'un procédé amélioré de fabrication d'huiles lubrifiantes de très haute qualité et de distillats moyens de haute qualité à partir de charges hydrocarbonées et de préférence à partir de  
35 charges hydrocarbonées issues du procédé Fischer-Tropsch ou à partir de résidus d'hydrocraquage.

La présente invention porte donc sur un enchaînement de procédés pour la fabrication conjointe d'huiles de bases de très haute qualité et de distillats moyens (gazoles notamment) de très haute qualité à partir de coupes pétrolières. Les huiles obtenues possèdent un haut indice de viscosité (VI), une faible volatilité, une bonne stabilité UV et un faible point d'écoulement.

Plus précisément, l'invention concerne un procédé pour la production d'huiles à partir d'une charge hydrocarbonée (dont de préférence au moins 20 % volume a une température d'ébullition d'au au moins 340°C), ledit procédé comportant les étapes successives suivantes :

(a) conversion de la charge avec hydroisomérisation simultanée d'une partie au moins des n-paraffines de la charge, ladite charge ayant une teneur en soufre inférieure à 1000 ppm pds, une teneur en azote inférieure à 200 ppm pds, une teneur en métaux inférieure à 50 ppm pds, une teneur en oxygène d'au plus 0,2 % pds (de préférence ladite étape se déroulant à une température de 200-500 °C, sous une pression de 2 - 25 MPa, avec une vitesse spatiale de 0,1 - 10h<sup>-1</sup>, en présence d'hydrogène, à un taux généralement compris entre 100-2000 l.H<sub>2</sub>/l de charge), en présence d'un catalyseur contenant au moins un métal noble déposé sur un support acide amorphe, la dispersion en métal noble étant inférieure à 20%.

(b) déparaffinage catalytique d'au moins une partie de l'effluent issu de l'étape a), (de préférence réalisé à une température de 200 - 500°C, sous une pression de 1-25 MPa, avec une vitesse volumique horaire de 0,05-50h<sup>-1</sup>, en présence de 50-2000 litre d'hydrogène/litre d'effluent entrant dans l'étape (b)), en présence d'un catalyseur comprenant au moins un élément hydro-déshydrogénant et au moins un tamis moléculaire choisi parmi ZBM-30, EU-2 et EU-11.

L'étape (a) est donc éventuellement précédée d'une étape hydrotraitement généralement réalisée à une température de 200-450°C, sous une pression de 2 à 25Mpa, avec une vitesse spatiale de 0,1-6h<sup>-1</sup>, en présence d'hydrogène dans le rapport volumique hydrogène/hydrocarbure de 100-2000 l/l, et en présence d'un catalyseur amorphe comprenant au moins un métal du groupe VIII et au moins un métal du groupe VI B.

La totalité de l'effluent issu de l'étape (a) peut être envoyée dans l'étape (b).

L'étape (a) est éventuellement suivie d'une séparation des gaz légers de l'effluent obtenu à l'issue de l'étape (a).

De préférence, l'effluent issu du traitement de conversion-hydroisomérisation est  
5 soumis à une étape de distillation (de préférence atmosphérique) de façon à séparer  
les composés ayant un point d'ébullition inférieur à 340°C (gaz, essence, kérosène,  
gazole) des produits ayant un point d'ébullition initial supérieur à au moins 340°C et qui  
forment le résidu. On sépare ainsi généralement au moins une fraction distillat moyen  
présentant un point d'écoulement d'au plus -20°C, et un indice de cétane d'au moins  
10 50.

L'étape (b) de déparaffinage catalytique s'applique alors au moins au résidu à l'issue de  
la distillation qui contient des composés à point d'ébullition supérieur à au moins  
15 340°C. Dans un autre mode de réalisation de l'invention, l'effluent issu de l'étape (a)  
n'est pas distillé avant de mettre en œuvre l'étape (b). Tout au plus, il subit une  
séparation d'au moins une partie des gaz légers (par flash....) et il est ensuite soumis  
au déparaffinage catalytique.

De préférence, l'étape (b) est réalisée avec un catalyseur contenant au moins un tamis  
moléculaire dont le système microporeux présente au moins un type principal de  
canaux à ouvertures de pores ayant 9 ou 10 atomes T, T étant choisi dans le groupe  
formé par Si, Al, P, B, Ti, Fe, Ga, alternant avec un nombre égal d'atomes oxygène, la  
distance entre deux ouvertures de pores accessibles et comportent 9 ou 10 atomes T  
25 étant d'au plus égal à 0,75 nm.

Avantageusement, l'effluent issu du traitement de déparaffinage est soumis à une  
étape de distillation comprenant avantageusement une distillation atmosphérique et  
une distillation sous vide de façon à séparer au moins une fraction huile à un point  
30 d'ébullition supérieur à au moins 340°C. Elle présente le plus souvent un point  
d'écoulement inférieur à -10°C et un VI supérieur à 95, une viscosité à 100°C d'au  
moins 3cSt (soit 3mm<sup>2</sup>/s). Cette étape de distillation est essentielle lorsque il n'y a pas  
de distillation entre les étapes (a) et (b).

Avantageusement, l'effluent issu du traitement de déparaffinage, éventuellement  
distillé, est soumis à un traitement d'hydrofinition.

### Description détaillée de l'invention

- 5 Le procédé selon l'invention comprend les étapes suivantes :

#### La charge

10 La charge hydrocarbonée à partir de laquelle les huiles et éventuellement les distillats moyens de haute qualité, sont obtenus contient de préférence au moins 20 % volume de composés bouillant au-dessus de 340°C, de préférence à au moins 350°C et avantageusement à au moins 380°C. Cela ne signifie pas que le point d'ébullition est de 380°C et plus, mais de 380°C ou plus.

15 La charge contient des n-paraffines. De préférence la charge est un effluent issu d'une unité de Fischer-Tropsch. Des charges très variées peuvent être traitées par le procédé.

20 La charge peut être aussi par exemple des distillats sous vide issus de la distillation directe du brut ou d'unités de conversion telles que le FCC, le coker ou la viscoréduction, ou provenant d'unités d'extraction d'aromatiques, ou provenant d'hydrotraitement ou d'hydroconversion de RAT (résidus atmosphériques) et/ou de RSV (résidus sous vide), ou encore la charge peut être une huile désasphaltée, ou encore un résidu d'hydrocraquage par exemple issu de DSV ou tout mélange des  
25 charges précédemment citées. La liste ci-dessus n'est pas limitative.

En général, les charges convenant pour l'objectif huiles ont un point d'ébullition initial supérieur à au moins 340 °C et mieux encore supérieur à au moins 370°C.

30 La charge introduite dans l'étape (a) de conversion-hydroisomérisation doit être propre. Nous entendons par charge propre les charges dont la teneur en soufre est inférieure à 1000 ppm poids et de préférence inférieure à 500 ppm poids et de façon encore plus préférée inférieure à 300 ppm poids ou mieux à 200 ppm poids. La teneur en azote est inférieure à 200 ppm poids et de préférence inférieure à 100 ppm poids et  
35 de manière encore plus préférée inférieure à 50 ppm poids. La teneur en métaux de la charge tels que nickel et vanadium est extrêmement réduite c'est-à-dire inférieure à 50

ppm poids et de manière plus avantageuse inférieure à 10 ppm poids, ou mieux inférieure à 2 ppm pds.

Dans le cas où les teneurs en produits insaturés ou oxygénés sont susceptibles d'entraîner une désactivation trop importante du système catalytique, la charge (par exemple issue du procédé Fischer-Tropsch) devra, avant d'entrer dans la zone d'hydroisomérisation, subir un hydrotraitement dans une zone d'hydrotraitement. On fait réagir de l'hydrogène avec la charge au contact d'un catalyseur d'hydrotraitement dont le rôle est de réduire la teneur en molécules hydrocarbonées insaturées et oxygénées (produites par exemple lors de la synthèse Fischer-Tropsch).

La teneur en oxygène est ainsi réduite à au plus 0,2 % poids.

Dans le cas où la charge à traiter n'est pas propre au sens défini plus haut, elle est soumise dans un premier temps à une étape préalable d'hydrotraitement, durant lequel, elle est mise en contact, en présence d'hydrogène, avec au moins un catalyseur comportant un support amorphe et au moins un métal ayant une fonction hydro-déshydrogénante assurée par exemple par au moins un élément du groupe VIB et au moins un élément du groupe VIII, à une température comprise entre 200 et 450°C, de préférence 250-450°C avantageusement 330-450°C ou 360-420°C, sous une pression comprise en 5 et 25 Mpa ou mieux inférieure à 20 MPa, de préférence entre 5 et 20 Mpa, la vitesse spatiale étant comprise entre 0,1 et 6 h<sup>-1</sup>, de préférence, 0,3-3h<sup>-1</sup>, et la quantité d'hydrogène introduite est telle que le rapport volumique hydrogène/hydrocarbure soit compris entre 100 et 2000 litres/litre.

Le support est généralement à base (de préférence constitué essentiellement) d'alumine ou de silice-alumine amorphe ; il peut également renfermer de l'oxyde de bore, de la magnésie, de la zircone, de l'oxyde de titane ou une combinaison de ces oxydes. La fonction hydro-déshydrogénante est remplie de préférence par au moins un métal ou composé de métal des groupes VIII et VIB de préférence choisi(s) parmi ; molybdène, tungstène, nickel et cobalt.

Ce catalyseur pourra contenir avantageusement du phosphore; en effet il est connu dans l'art antérieur que le composé apporte deux avantages aux catalyseurs d'hydrotraitement : une facilité de préparation lors notamment de l'imprégnation des solutions de nickel et de molybdène, et une meilleure activité d'hydrogénation.

Les catalyseurs préférés sont les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur alumine, également



les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur alumine dopée avec au moins un élément compris dans le groupe des atomes formés par le phosphore, le bore, le silicium et le fluor, ou encore les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur silice-alumine, ou sur silice-alumine-oxyde de titane dopée ou non par au moins un élément compris dans le groupe des atomes formés par le phosphore, le bore, le fluor et le silicium.

La concentration totale en oxydes de métaux des groupes VIB et VIII est comprise entre 5 et 40 % en poids et de préférence entre 7 et 30 % et le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique entre métal (ou métaux) du groupe VI sur métal (ou métaux) du groupe VIII est de préférence compris entre 20 et 1,25 et encore plus préféré entre 10 et 2. La concentration en oxyde de phosphore  $P_2O_5$  sera inférieure à 15 % poids et de préférence à 10 % poids.

Le produit obtenu à l'issue de l'hydrotraitement subit, si besoin, une séparation intermédiaire de l'eau ( $H_2O$ ),  $H_2S$  et  $NH_3$  de façon à amener les teneurs en eau, en  $H_2S$  et  $NH_3$  à des valeurs respectivement inférieures à au plus 100 ppm, 200 ppm, 50 ppm dans la charge introduite dans l'étape (a). On peut à ce niveau prévoir une éventuellement séparations des produits ayant un point d'ébullition inférieur à  $340^\circ C$  de façon à ne traiter dans l'étape (a) qu'un résidu.

Dans le cas où un résidu d'hydrocraquage est traité, on est alors en présence d'une charge qui a déjà subi un hydrotraitement et un hydrocraquage. La charge propre peut alors être traitée directement dans l'étape (a).

Généralement, l'hydrocraquage a lieu sur un catalyseur zéolitique, à base de plus souvent de zéolite Y, et en particulier des zéolites Y désaluminées.

Le catalyseur contient également au moins un métal du groupe GVIII non-noble et au moins un métal du groupe VIB.

### **Etape (a) : Hydroisomérisation-Conversion**

#### **Le catalyseur**

L'étape (a) a lieu en présence d'hydrogène et en présence d'un catalyseur bifonctionnel comportant au moins un métal noble déposé sur un support acide amorphe, la dispersion en métal noble étant inférieure à 20 %.

Durant cette étape les n-paraffines en présence d'un catalyseur bifonctionnel

subissent une isomérisation puis éventuellement un hydrocraquage pour conduire respectivement à la formation d'isoparaffines et de produits de craquage plus légers tels que les gazoles et le kérosène.

De préférence, la fraction des particules de métal noble ayant une taille inférieure à 2 nm représente au plus 2 % pds du métal noble déposé sur le catalyseur.

Avantageusement, au moins 70 % (de préférence au moins 80 %, et mieux au moins 90 %), des particules de métal noble présentent une taille supérieure à 4 nm (% nombre).

10

Le support est amorphe, il ne contient pas de tamis moléculaire; le catalyseur ne contient pas non plus de tamis moléculaire.

Le support acide peut être choisi dans le groupe formé par une silice alumine, l'oxyde de bore, une zircone seul ou en mélange entre eux ou avec une matrice (non acide par exemple).

15

Le support acide amorphe est généralement choisi dans le groupe formé par une silice-alumine, une alumine halogénée (fluorée de préférence), une alumine dopée au silicium (silicium déposé), un mélange alumine oxyde de titane, une zircone sulfatée, une zircone dopée au tungstène, et leurs mélanges entre eux ou avec au moins une matrice amorphe choisie dans le groupe formé par l'alumine, l'oxyde de titane, la silice, l'oxyde de bore, la magnésie, la zircone, l'argile par exemple.

20

Les supports préférés sont la silice-alumine amorphe et la silice-alumine-oxyde de titane (amorphe).

25

Le mesure de l'acidité est bien connue de l'homme de l'art. Elle peut se faire par exemple par désorption programmée en température (TPD) avec de l'ammoniac, par mesure infra-rouge de molécules absorbées (pyridine, CO....), test catalytique de craquage ou d'hydrocraquage sur molécule modèle....

30

Un catalyseur préféré, selon l'invention, comprend (de préférence est essentiellement constitué de) 0,05 à 10 % en poids d'au moins un métal noble du groupe VIII déposé sur un support amorphe de silice-alumine.

Les caractéristiques du catalyseur sont plus en détail :

Teneur en silice : le support préféré utilisé pour l'élaboration du catalyseur décrit dans le cadre de ce brevet est composé de silice  $\text{SiO}_2$  et d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dès la synthèse.

5 La teneur en silice du support, exprimée en pourcentage poids, est généralement comprise entre 1 et 95 %, avantageusement entre 5 et 95 % et de manière préférée entre 10 et 80 % et de manière encore plus préférée entre 20 et 70 % voire entre 22 et 45%. Cette teneur est parfaitement mesurée à l'aide de la fluorescence X.

10 Nature du métal noble : pour ce type particulier de réaction, la fonction métallique est apportée par au moins un métal noble du groupe VIII de la classification périodique des éléments et plus particulièrement le platine et/ou le palladium.

Teneur en métal noble : la teneur en métal noble, exprimée en % poids de métal par rapport au catalyseur, est comprise entre 0,05 à 10 et plus préférentiellement comprise entre 0,1 et 5.

Dispersion du métal noble : la dispersion, représentant la fraction de métal accessible au réactif par rapport à la quantité totale de métal du catalyseur, peut être mesurée, par exemple, par titrage  $\text{H}_2/\text{O}_2$ . Le métal est préalablement réduit c'est-à-dire qu'il subit un traitement sous flux d'hydrogène à haute température dans ces conditions telles que tous les atomes de platine accessibles à l'hydrogène soient transformés sous forme métallique. Ensuite, un flux d'oxygène est envoyé dans des conditions opératoires adéquates pour que tous les atomes de platine réduits accessibles à l'oxygène soit oxydés sous forme  $\text{PtO}_2$ . En calculant la différence entre la quantité d'oxygène introduit et la quantité d'oxygène sortante, on accède à la quantité d'oxygène consommée ; ainsi, on peut alors déduire de cette dernière valeur la quantité de platine accessible à l'oxygène. La dispersion est alors égale au rapport quantité de platine accessible à l'oxygène sur quantité totale de platine du catalyseur.

25 Dans notre cas, la dispersion est inférieure à 20 %, elle est généralement supérieure à 1% ou mieux à 5%.

Taille des particules mesurée par Microscopie Electronique à Transmission : afin de déterminer la taille et la répartition des particules de métal nous avons utilisé la Microscopie Electronique à Transmission. Après préparation, l'échantillon de catalyseur est finement broyé dans un mortier en agate puis il est dispersé dans de

35

l'éthanol par ultrasons. Des prélèvements à différents endroits permettant d'assurer une bonne représentativité en taille sont réalisés et déposés sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone mince. Les grilles sont ensuite séchées à l'air sous lampe infra-rouge avant d'être introduites dans le microscope pour l'observation. Afin d'estimer la taille moyenne des particules de métal noble, plusieurs centaines de mesures sont effectuées à partir de plusieurs dizaines de clichés. L'ensemble de ces mesures permet de réaliser un histogramme de répartition de la taille des particules. Ainsi, nous pouvons estimer précisément la proportion de particules correspondant à chaque domaine de taille des particules.

Répartition du métal noble : la répartition du métal noble représente la distribution du métal à l'intérieur du grain de catalyseur, le métal pouvant être bien ou mal dispersé. Ainsi, il est possible d'obtenir le platine mal réparti (par exemple détecté dans une couronne dont l'épaisseur est nettement inférieure au rayon du grain) mais bien dispersé c'est-à-dire que tous les atomes de platine, situés en couronne, seront accessibles aux réactifs. Dans notre cas, la répartition du platine est bonne c'est-à-dire que le profil du platine, mesuré d'après la méthode de la microsonde de Castaing, présente un coefficient de répartition supérieur à 0,1 avantageusement supérieur à 0,2 et de préférence supérieur à 0,5.

Surface BET : la surface BET du support est généralement comprise entre 100 m<sup>2</sup>/g et 500 m<sup>2</sup>/g et de préférence comprise entre 250 m<sup>2</sup>/g et 450 m<sup>2</sup>/g et pour les supports à base de silice alumine, de manière encore plus préférée entre 310 m<sup>2</sup>/g et 450 m<sup>2</sup>/g.

Volume poreux global du support : pour les supports à base de silice alumine, il est généralement inférieur à 1,2 ml/g et de préférence compris entre 0,3 et 1,1 ml/g et encore plus avantageusement inférieur à 1,05 ml/g.

La préparation et la mise en forme de la silice-alumine et de tout support en général est faite par des méthodes usuelles bien connues de l'homme de l'art. De façon avantageuse, préalablement à l'imprégnation du métal, le support pourra subir une calcination comme par exemple un traitement thermique à 300-750°C (600°C préféré) pendant une durée comprise entre 0,25 et 10 heures (2 heures préféré) sous 0-30 % volume de vapeur d'eau (environ 7,5 % préféré pour une silice-alumine).

Le sel de métal est introduit par une des méthodes usuelles utilisées pour déposer le

métal (de préférence du platine) à la surface d'un support. Une des méthodes préférées est l'imprégnation à sec qui consiste en l'introduction du sel de métal dans un volume de solution qui est égal au volume poreux de la masse de catalyseur à imprégner. Avant l'opération de réduction et pour obtenir la répartition en taille des  
5 particules métalliques, le catalyseur subit une calcination sous air humidifié à 300-750°C (550°C préféré) pendant 0,25-10 heures (2 heures préféré). La pression partielle d'H<sub>2</sub>O lors de la calcination est par exemple 0,05 bar à 0,50 bar (0,15 bar préférée). D'autres méthodes de traitement connues permettant d'obtenir la dispersion inférieure à 20 % conviennent dans le cadre de l'invention.

10

Dans cette étape (a) la conversion est le plus souvent accompagnée d'une hydroisomérisation des paraffines. Le procédé a l'avantage de la flexibilité : selon le degré de conversion, la production est plus dirigée sur les huiles ou les distillats moyens. La conversion varie généralement entre 5-90 %.

15

Avant utilisation dans la réaction d'hydroisomérisation-conversion, le métal contenu dans le catalyseur est réduit. Une des méthodes préférées pour conduire la réduction du métal est le traitement sous hydrogène à une température comprise entre 150°C et 650°C et une pression totale comprise entre 0,1 et 25 MPa. Par exemple, une  
20 réduction consiste en un palier à 150°C de 2 heures puis une montée en température jusqu'à 450°C à la vitesse de 1°C/min puis un palier de 2 heures à 450°C; durant toute cette étape de réduction, le débit d'hydrogène est de 1000 l hydrogène/l catalyseur. Notons également que toute méthode de réduction ex-situ est convenable.

25 Les conditions opératoires dans lesquelles est effectuée cette étape (a) sont importantes.

La pression sera généralement maintenue entre 2 et 25 MPa (le plus souvent d'au moins 5 MPa) et de préférence 2 (ou 3) à 20 Mpa et avantageusement de 2 à 18 MPa,  
30 la vitesse spatiale sera habituellement comprise entre 0,1 h<sup>-1</sup> et 10 h<sup>-1</sup> et de préférence entre 0,2 et 10h<sup>-1</sup> est avantageusement entre 0,1 ou 0,5h<sup>-1</sup> et 5,0h<sup>-1</sup>, et un taux d'hydrogène avantageusement compris entre 100 et 2000 litres d'hydrogène par litre de charge et préférentiellement entre 150 et 1500 litres d'hydrogène par litre de charge.

35

La température utilisée dans cette étape est plus souvent comprise entre 200 et 500°C

(ou 450°C) et préférentiellement de 250°C à 450°C avantageusement de 300 à 450°C, et encore plus avantageusement supérieure à 340°C, par exemple entre 320-450°C.

5 Les étapes d'hydrotraitement et d'hydroisomérisation-conversion peuvent être réalisées sur les deux types de catalyseurs dans des (deux ou plusieurs) réacteurs différents, ou/et sur au moins deux lits catalytiques installés dans un même réacteur.

10 L'emploi du catalyseur ci-dessous décrit dans l'étape (a) a pour effet d'augmenter l'indice de viscosité (VI). Plus généralement, on constate que l'augmentation de VI est d'au moins 2 points, les VI étant mesurés sur une charge (résidu) déparaffinée au solvant et sur le produit issu de l'étape (a) également déparaffiné au solvant, en visant une température de point d'écoulement comprise entre - 15 et - 20°C.

On obtient généralement une augmentation de VI d'au moins 5 points, et très souvent de plus de 5 points, voire 10 points ou plus de 10 points.

15

Il est possible de contrôler l'augmentation de VI, notamment à partir de la mesure de la conversion. Il sera ainsi possible d'optimiser la production vers des huiles à haut VI ou vers des rendements huiles plus élevés mais avec des VI moins élevés.

20 Parallèlement à l'augmentation de VI, il est le plus souvent obtenu un abaissement du point d'écoulement qui peut aller de quelques degrés jusqu'à 10-15°C voire plus (25°C par exemple). L'ampleur de l'abaissement varie en fonction de la conversion et donc des conditions opératoires et de la charge.

25 Traitement de l'effluent issu de l'étape (a)

30 Dans un mode de réalisation préféré, l'effluent issu de l'étape (a) d'hydroisomérisation-conversion peut en totalité être traité dans l'étape (b) de déparaffinage. Dans une variante, il pourra subir une séparation d'une partie au moins (et de préférence d'au moins une majeure partie) de gaz légers qui comprennent l'hydrogène et éventuellement aussi des composés hydrocarbonés à au plus 4 atomes de carbone. L'hydrogène peut être séparé préalablement. Le mode de réalisation (hors variante), avec passage dans l'étape (b) de la totalité de l'effluent de l'étape (a), est  
35 économiquement intéressant, puisque une seule unité de distillation est utilisée à la fin du procédé. De plus, à la distillation finale (après déparaffinage catalytique ou

traitements ultérieurs) un gasoil grand froid est obtenu.

Avantageusement, dans un autre mode de réalisation, l'effluent issu de l'étape (a) est distillé de façon à séparer les gaz légers et également séparer au moins un résidu contenant les composés à point d'ébullition supérieur à au moins 340°C. Il s'agit de  
5 préférence d'une distillation atmosphérique.

On peut avantageusement distiller pour obtenir plusieurs fractions (essence, kérosène, gazole par exemple), à point d'ébullition d'au plus 340°C et une fraction (appelée résidu) à point d'ébullition initial supérieur à au moins 340°C et mieux supérieur à  
10 350°C et de préférence d'au moins 370°C ou 380°C.

Selon une variante préférée de l'invention, cette fraction (résidu) sera ensuite traitée dans l'étape de déparaffinage catalytique, c'est à dire sans subir de distillation sous vide. Mais dans une autre variante, on peut utiliser une distillation sous vide.

15 Dans un mode de réalisation plus axé sur un objectif de production de distillats moyens, et toujours selon l'invention, il est possible de recycler une partie du résidu issu de l'étape de séparation vers le réacteur contenant le catalyseur de conversion-hydroisomérisation de manière à le convertir et augmenter la production de distillats  
20 moyens.

D'une façon générale, on appelle dans ce texte distillats moyens, la (les) fraction(s) à point d'ébullition initial d'au moins 150°C et final allant jusqu'à avant le résidu, c'est-à-dire généralement jusqu'à 340°C, 350°C ou de préférence inférieur à 370°C ou à  
25 380°C.

L'effluent issu de l'étape (a) peut subir, avant ou après distillation, d'autres traitements tel que par exemple une extraction d'une partie au moins des composés aromatiques.

### 30 Etape (b) : Hydrodéparaffinage catalytique

Une partie au moins de l'effluent issu de l'étape (a), effluent ayant éventuellement subi les séparations et/ou traitements décrits ci-dessus, est alors soumise à une étape de déparaffinage catalytique en présence d'hydrogène et d'un catalyseur  
35 d'hydrodéparaffinage comportant une fonction acide, une fonction métallique hydro-déshydrogénante et au moins une matrice.

Notons que les composés bouillant au-dessus d'au moins 340°C sont toujours soumis au déparaffinage catalytique.

5 Le catalyseur

La fonction acide est assurée par au moins un tamis moléculaire et de préférence un tamis moléculaire dont le système microporeux présente au moins un type principal de canaux dont les ouvertures sont formées d'anneaux qui contiennent 9 ou 10 atomes T. Les atomes T sont les atomes tétraédriques constitutifs du tamis moléculaire et  
10 peuvent être au moins un des éléments contenus dans l'ensemble suivant des atomes (Si, Al, P, B, Ti, Fe, Ga). Dans les anneaux constitutifs des ouvertures de canaux, les atomes T, définis précédemment, alternent avec un nombre égal d'atomes d'oxygène. Il est donc équivalent de dire que les ouvertures sont formées d'anneaux qui contiennent 9 ou 10 atomes d'oxygène ou formées d'anneaux qui contiennent 9 ou 10  
15 atomes T.

Le catalyseur selon l'invention comprend au moins un tamis choisi parmi ZBM-30, EU-2 et EU-11. Il peut également comprendre au moins un tamis présentant les caractéristiques ci-dessus.

20

Le tamis moléculaire entrant dans la composition du catalyseur d'hydrodéparaffinage peut aussi comporter d'autres types de canaux mais dont les ouvertures sont formées d'anneaux qui contiennent moins de 10 atomes T ou atomes d'oxygène.

25 Le tamis moléculaire entrant dans la composition du catalyseur préféré possède en outre une largeur de pont, distance entre deux ouvertures de pores, telle que définie précédemment, qui est d'au plus 0,75 nm ( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$ ) de préférence comprise entre 0,50 nm et 0,75 nm, de manière encore plus préférée entre 0,52 nm et 0,73 nm ; de tels tamis permettent l'obtention de bonnes performances catalytiques dans l'étape  
30 d'hydrodéparaffinage.

La mesure de largeur de pont est réalisée en utilisant un outil de graphisme et de modélisation moléculaire tel que Hyperchem ou Biosym, qui permet de construire la surface des tamis moléculaires en question et, en tenant compte des rayons ioniques  
35 des éléments présents dans la charpente du tamis, de mesurer la largeur de pont.



L'utilisation de tamis moléculaires ainsi sélectionnés, dans les conditions décrites ci-dessus, parmi les nombreux tamis moléculaires existants déjà, permet notamment la production de produits à faible point d'écoulement et haut indice de viscosité avec de bons rendements dans le cadre du procédé selon l'invention.

Les tamis moléculaires pouvant également entrer dans la composition du catalyseur préféré d'hydrodéparaffinage catalytique sont, à titre d'exemples, les zéolithes suivantes : Ferrierite, NU-10, EU-13, EU-1.

De préférence les tamis moléculaires entrant également dans la composition du catalyseur d'hydrodéparaffinage sont compris dans l'ensemble formé par la ferrierite et la zéolithe EU-1.

D'une manière générale, le catalyseur d'hydrodéparaffinage peut également comprendre au moins une zéolithe choisie dans le groupe formé par NU-10, EU-1, EU-13, ferrierite, ZSM-22, Theta-1, ZSM-50, NU-23, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-23, ZSM-48, ISI-1, KZ-2, ISI-4, KZ-1.

La teneur pondérale en tamis moléculaire dans le catalyseur d'hydrodéparaffinage est comprise entre 1 et 90 %, de préférence entre 5 et 90% et de manière encore plus préférée entre 10 et 85 %.

Les matrices utilisées pour réaliser la mise en forme du catalyseur sont à titre d'exemples et de façon non limitative, les gels d'alumine, les aluminés, la magnésie, les silice-aluminés amorphes, et leurs mélanges. Des techniques telles que l'extrusion, le pastillage ou la dragéification, peuvent être utilisées pour réaliser l'opération de mise en forme.

Le catalyseur comporte aussi une fonction hydro-déshydrogénante assurée, par exemple, par au moins un élément du groupe VIII et de préférence au moins un élément noble compris dans l'ensemble formé par le platine et le palladium. La teneur pondérale en métal non noble du groupe VIII, par rapport au catalyseur final, est comprise entre 1 et 40% de préférence entre 10 et 30%. Dans ce cas, le métal non noble est souvent associé à au moins un métal du groupe VIB (Mo et W préférés). S'il s'agit d'au moins un métal noble du groupe VIII, la teneur pondérale, par rapport au catalyseur final, est inférieure à 5%, de préférence inférieure à 3% et de manière encore plus préférée inférieure à 1,5%.

Dans le cas de l'utilisation de métaux nobles du groupe VIII, le platine et/ou le palladium sont de préférence localisés sur la matrice.

- 5 Le catalyseur d'hydrodépaffinage selon l'invention peut en outre contenir de 0 à 20%, de préférence de 0 à 10% poids (exprimées en oxydes) de phosphore. La combinaison de métal (aux) du groupe VI B et/ou de métal (aux) du groupe VIII avec le phosphore est particulièrement avantageux.

10 Le traitement

Un résidu obtenu à l'issu à l'étape (a) et de la distillation et qui est intéressant à traiter dans cette étape (b) d'hydrodépaffinage, possède les caractéristiques suivantes : il présente, un point d'ébullition initial supérieur à 340°C et de préférence supérieur à 370°C, un point d'écoulement d'au moins 15°C, un indice de viscosité de 35 à 165  
15 (avant dépaffinage), de préférence au moins égal à 110 et de manière encore plus préférée inférieur à 150, une viscosité à 100°C supérieure ou égale à 3 cSt (mm<sup>2</sup>/s), une teneur en composés aromatiques inférieure à 10 % pds, une teneur en azote inférieure à 10 ppm pds, une teneur en soufre inférieure à 50 ppm pds ou mieux à 10 ppm pds.

20

Les conditions opératoires dans lesquelles s'opère l'étape catalytique du procédé de l'invention sont les suivantes :

- la température de réaction est comprise entre 200 et 500°C et de préférence entre 250 et 470°C, avantageusement 270-430°C ;
- la pression est comprise entre 0,1 (ou 0,2) et 25 MPa (10<sup>6</sup> Pa) et de préférence entre 1,0 et 20 MPa ;
- la vitesse volumique horaire (vvh exprimée en volume de charge injectée par unité de volume de catalyseur et par heure) est comprise entre environ 0,05 et environ 50 et de préférence entre environ 0,1 et environ 20 h<sup>-1</sup> et de manière encore plus préférée entre 0,2 et 10 h<sup>-1</sup>.

- 25 Elles sont choisies pour obtenir le point d'écoulement recherché.

Le contact entre la charge et le catalyseur est réalisé en présence d'hydrogène. Le taux d'hydrogène utilisé et exprimé en litres d'hydrogène par litre de charge est

compris entre 50 et environ 2000 litres d'hydrogène par litre de charge et de préférence entre 100 et 1500 litres d'hydrogène par litre de charge.

#### L'effluent obtenu

- 5 L'effluent en sortie de l'étape (b) d'hydrodéparaffinage, est envoyé dans le train de distillation, qui intègre de préférence une distillation atmosphérique et une distillation sous vide, qui a pour but de séparer les produits de conversion de point d'ébullition inférieur à 340°C et de préférence inférieur à 370°C, (et incluant notamment ceux formés lors de l'étape d'hydrodéparaffinage catalytique), et de séparer la fraction qui
- 10 constitue la base huile et dont le point initial d'ébullition est supérieur à au moins 340°C et de préférence supérieur ou égal à 370°C.

Par ailleurs, cette section de distillation sous vide permet de séparer les différents grades d'huiles.

15

De préférence, avant d'être distillé, l'effluent en sortie de l'étape (b) d'hydrodéparaffinage catalytique est, au moins en partie et de préférence, dans sa totalité, envoyé sur un catalyseur d'hydrofinishing (hydrofinition) en présence d'hydrogène de manière à réaliser une hydrogénation poussée des composés

20 aromatiques qui nuisent à la stabilité des huiles et des distillats. Cependant, l'acidité du catalyseur doit être suffisamment faible pour ne pas conduire à la formation de produit de craquage de point d'ébullition inférieur à 340°C de manière à ne pas dégrader les rendements finaux notamment en huiles.

25

Le catalyseur utilisé dans cette étape comporte au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIB de la classification périodique. Les fonctions métalliques fortes : platine et/ou palladium, ou des combinaisons nickel-tungstène, nickel-molybdène seront avantageusement utilisées pour réaliser une hydrogénation

30 poussée des aromatiques.

30

Ces métaux sont déposés et dispersés sur un support de type oxyde amorphe ou cristallin, tel que par exemple, les alumines, les silices, les silice-alumines.

Le catalyseur d'hydrofinition (HDF) peut aussi contenir au moins un élément du groupe

35 VII A de la classification périodique des éléments. De façon préférée ces catalyseurs contiennent du fluor et/ou du chlore.

Les teneurs pondérales en métaux sont comprises entre 10 et 30 % dans le cas des métaux non-nobles et inférieures à 2 %, de manière préférée comprise entre 0,1 et 1,5 %, et de manière encore plus préférée entre 0,1 et 1,0 % dans le cas des métaux nobles.

La quantité totale d'halogène est comprise entre 0,02 et 30 % pds avantageusement 0,01 à 15 %, ou encore à 0,01 à 10 %, de préférence 0,01 à 5 %.

On pourra citer parmi les catalyseurs utilisables dans cette étape d'hydrofinition, et conduisant à d'excellentes performances, et notamment pour l'obtention d'huiles médicinales, les catalyseurs contenant au moins un métal noble du groupe VIII (platine par exemple) et au moins un halogène (chlore et/ou fluor), la combinaison chlore et fluor étant préférée.

Les conditions opératoires dans lesquelles s'opère l'étape d'hydrofinition du procédé de l'invention sont les suivantes :

- la température de réaction est comprise entre 180 et 400°C et de préférence entre 210 et 350°C, avantageusement 230-320°C ;
- la pression est comprise entre 0,1 et 25 Mpa (106 Pa) et de préférence entre 1,0 et 20 Mpa ;
- la vitesse volumique horaire (vvh exprimée en volume de charge injectée par unité de volume de catalyseur et par heure) est comprise entre environ 0,05 et environ 100 et de préférence entre environ 0,1 et environ 30 h<sup>-1</sup>.

Le contact entre la charge et le catalyseur est réalisé en présence d'hydrogène. Le taux d'hydrogène utilisé et exprimé en litres d'hydrogène par litre de charge est compris entre 50 et environ 2000 litres d'hydrogène par litre de charge et de préférence entre 100 et 1500 litres d'hydrogène par litre de charge.

Avantageusement, la température de l'étape d'hydrofinition (HDF) est inférieure à la température de l'étape d'hydrodéparaffinage catalytique (HDPC). La différence  $T_{HDPC} - T_{HDF}$  est généralement comprise entre 20 et 200, et de préférence entre 30 et 100°C.

L'effluent en sortie d'HDF est envoyé dans le train de distillation.

### Les produits

Les huiles de bases obtenues selon ce procédé présentent un point d'écoulement inférieur à -10°C, un VI supérieur à 95, de préférence supérieur à 110 et de manière encore plus préférée supérieur à 120, une viscosité d'au moins 3,0 cSt à 100°C, une couleur ASTM inférieure à 1 et une stabilité aux UV telle que l'accroissement de la couleur ASTM est compris entre 0 et 4 et de préférence entre 0,5 et 2,5.

Le test de stabilité aux UV, adapté des procédés ASTM D925-55 et D1148-55, fournit une méthode rapide pour comparer la stabilité des huiles de lubrification exposées à une source de rayons ultraviolets. La chambre d'essai est constituée d'une enceinte métallique munie d'un plateau tournant qui reçoit les échantillons d'huiles. Une ampoule produisant les mêmes rayons ultraviolets que ceux de la lumière solaire et placée au sommet de la chambre d'essai est dirigée vers le bas sur les échantillons. Parmi les échantillons est incluse une huile standard à caractéristiques U.V connues. La couleur ASTM D1500 des échantillons est déterminée à t=0 puis après 45 h d'exposition à 55°C. Les résultats sont transcrits pour l'échantillon standard et les échantillons de l'essai comme suit :

- a) couleur initiale ASTM D1500,
- b) couleur finale ASTM D1500,
- c) accroissement de la couleur,
- d) trouble,
- e) précipité.

Un autre avantage du procédé selon l'invention est qu'il est possible d'atteindre des teneurs en aromatiques très basses, inférieures à 2 % poids de préférence à 1 % poids et mieux inférieur à 0,05 % poids) et même d'aller jusqu'à la production des huiles blanches de qualité médicinale ayant des teneurs en aromatiques inférieures à 0,01 % poids. Ces huiles ont des valeurs d'absorbance UV à 275, 295 et 300 nanomètres respectivement inférieures à 0,8, 0,4 et 0,3 (méthode ASTM D2008) et une couleur Saybolt comprise entre 0 et 30.

De façon particulièrement intéressante donc, le procédé selon l'invention permet aussi d'obtenir des huiles blanches médicinales. Les huiles blanches médicales sont des huiles minérales obtenues par un raffinage poussé du pétrole, leur qualité est soumise à différentes réglementations qui visent à garantir leur innocuité pour des applications pharmaceutiques, elles sont dépourvues de toxicité et se caractérisent par leur densité

et leur viscosité. Les huiles blanches médicinales comprennent essentiellement des hydrocarbures saturés, elles sont chimiquement inertes et leur teneur en hydrocarbures aromatiques est faible. Une attention particulière est portée aux composés aromatiques et notamment à 6 hydrocarbures aromatiques polycycliques (P.A.H. pour l'abréviation anglo-saxonne de polycyclic aromatic hydrocarbons) qui sont toxiques et présents à des concentrations d'une partie par milliard en poids de composés aromatiques dans l'huile blanche. Le contrôle de la teneur totale en aromatiques peut être effectué par la méthode ASTM D 2008, ce test d'adsorption UV à 275, 292 et 300 nanomètres permet de contrôler une absorbance inférieure respectivement à 0,8, 0,4 et 0,3 (c'est à dire que les huiles blanches ont des teneurs en aromatiques inférieures à 0,01 % en poids). Ces mesures sont effectuées avec des concentrations de 1g d'huile par litre, dans une cuve de 1 cm. Les huiles blanches commercialisées se différencient par leur viscosité mais aussi par leur brut d'origine qui peut être paraffinique ou naphénique, ces deux paramètres vont induire des différences à la fois dans les propriétés physico-chimiques des huiles blanches considérées mais aussi dans leur composition chimique.

Actuellement les coupes huiles, qu'elles proviennent soit de la distillation directe d'un pétrole brut suivi d'une extraction des composés aromatiques par un solvant, ou qu'elles soient issues de procédé d'hydrosolubilisation catalytique ou d'hydrocraquage, contiennent encore des quantités non négligeables de composés aromatiques. Dans le cadre législatif actuel de la majorité des pays industrialisés, les huiles blanches dites médicinales doivent avoir une teneur en aromatiques inférieure à un seuil imposé par la législation de chacun des pays. L'absence de ces composés aromatiques dans les coupes huiles se traduit par une spécification de couleur Saybolt qui doit être sensiblement d'au moins 30 (+30), une spécification maximale d'adsorption U.V. qui doivent être inférieures à 1,60 à 275 nm sur un produit pur en cuve de 1 centimètre et une spécification maximale d'absorption des produits d'extraction par du DMSO qui doit être inférieure à 0,1 pour le marché américain (Food and Drug Administration, norme n° 1211145). Ce dernier test consiste à extraire spécifiquement des hydrocarbures aromatiques polycycliques à l'aide d'un solvant polaire, souvent le DMSO, et à contrôler leur teneur dans l'extrait par une mesure d'absorption UV dans le domaine 260-350 nm.

#### Figures

L'invention sera illustrée avec les figures 1 à 3, représentant des modes de réalisation différents pour le traitement selon l'invention d'une charge, par exemple, issue du procédé Fischer-Tropsch ou d'un résidu d'hydrocraquage.

### Figure 1

Sur la figure 1, la charge entre par la conduite (1) dans une zone d'hydrotraitement (2)  
5 (qui peut être composée de un ou plusieurs réacteurs, et comprendre un ou plusieurs lits catalytiques de un ou plusieurs catalyseurs) dans laquelle entre de l'hydrogène (par exemple par la conduite (3)) et où est réalisée l'étape d'hydrotraitement.

La charge hydrotraitée est transférée par la conduite (4) dans la zone  
10 d'hydroisomérisation (7) (qui peut être composée de un ou plusieurs réacteurs, et comprendre un ou plusieurs lits catalytiques de un ou plusieurs catalyseurs) où est réalisée, en présence d'hydrogène, l'étape (a) d'hydroisomérisation. De l'hydrogène peut être amené par la conduite (8).

15 Dans cette figure, avant d'être introduite dans la zone (7), la charge à hydroisomériser est débarrassée d'une grande partie de son eau dans le ballon (5), l'eau sortant par la conduite (6) et éventuellement de l'ammoniac et de l'hydrogène sulfuré  $H_2S$ , dans le cas où la charge qui entre par la conduite 1 contient du soufre et de l'azote.

20 L'effluent issu de la zone (7) est envoyé par une conduite (9) dans un ballon (10) pour séparation de l'hydrogène qui est extrait par une conduite (11), l'effluent est ensuite distillé à pression atmosphérique dans la colonne (12) d'où est extraite en tête par la conduite (13) une fraction légère contenant les composés à au plus 4 atomes de carbone et ceux bouillant en-dessous.

25 Il est obtenu également au moins une fraction essence (14) et au moins une fraction distillat moyen (kérosène(15) et gazole (16) par exemple).

Il est obtenu en fond de colonne une fraction contenant les composés à point  
30 d'ébullition supérieur à au moins  $340^{\circ}C$ . Cette fraction est évacuée par la conduite (17) vers la zone (18) de déparaffinage catalytique.

La zone (18) de déparaffinage catalytique (comportant un ou plusieurs réacteurs, un ou plusieurs lits catalytiques de un ou plusieurs catalyseurs) reçoit également de  
35 l'hydrogène par une conduite (19) pour réaliser l'étape (b) du procédé.

L'effluent obtenu sortant par la conduite (20) est séparé dans un train de distillation

comportant outre le ballon (21) pour séparer l'hydrogène par une conduite (22), une colonne de distillation atmosphérique (23) et une colonne sous vide (24) qui traite le résidu de distillation atmosphérique transféré par la conduite (25), résidu à point d'ébullition initial supérieur à 340°C.

5

Il est obtenu comme produits à l'issue des distillations, une fraction huile (conduite 26) et des fractions bouillant plus bas, comme le gazole (conduite 27), kérosène (conduite 28) essence (conduite 29) ; les gaz légers s'éliminant par la conduite (30) de la colonne atmosphérique et par la conduite (31) de la colonne de distillation sous vide.

10

L'effluent sortant par la conduite (20) peut avantageusement être envoyé dans une zone d'hydrofinition (non représentée) (comportant un ou plusieurs réacteurs, un ou plusieurs lits catalytiques de un ou plusieurs catalyseurs). De l'hydrogène peut être ajout si besoin dans cette zone. L'effluent sortant est alors transféré dans le ballon (21) et le train de distillation décrit.

15

Pour ne pas alourdir la figure, le recyclage hydrogène n'a pas été représenté, que ce soit au niveau du ballon (10) vers l'hydrotraitement et/ou l'hydroisomérisation, et/ou au niveau du ballon (21) vers le déparaffinage et/ou l'hydrofinition.

20

### **Figure 2**

On reconnaîtra les références de la figure 1 ici reprise. Dans ce mode de réalisation, la totalité de l'effluent issu de la zone (7) d'hydroisomérisation-conversion (étape a) passe directement par la conduite (9) dans la zone (18) de déparaffinage catalytique (étape b).

25

### **Figure 3**

De la même façon que précédemment, les références de la figure 1 ont été conservées. Dans ce mode de réalisation, l'effluent issu de la zone (7) d'hydroisomérisation-conversion (étape a) subit dans le ballon (32) une séparation d'une partie au moins des gaz légers (hydrogène et composés hydrocarbonés à au plus 4 atomes de carbone) par exemple par flash. Les gaz séparés sont extraits par la conduite (33) et l'effluent résiduel est envoyé par la conduite (34) dans la zone (18) de déparaffinage catalytique.

30  
35



- On notera que sur les figures 1, 2 et 3 une séparation a été prévue sur l'effluent issu de la zone (18) de déparaffinage catalytique. Cette séparation peut ne pas être mise en œuvre lorsque ledit effluent est traité ultérieurement dans une zone d'hydrofinition, la séparation ayant alors bien après ledit traitement.
- 5 Il s'agit ici de la séparation réalisée dans les ballons ou colonnes 21, 23, 24.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé pour la production d'huiles à partir d'une charge hydrocarbonée ledit procédé comportant les étapes successives suivantes :
  - 5 (a) conversion de la charge avec hydroisomérisation simultanée d'une partie au moins des n-paraffines de la charge, ladite charge ayant une teneur en soufre inférieure à 1000 ppm pds, une teneur en azote inférieure à 200 ppm pds, une teneur en métaux inférieure à 50 ppm pds, une teneur en oxygène d'au plus 0,2 % pds, en présence d'un catalyseur contenant au moins un métal noble  
10 déposé sur un support acide amorphe, la dispersion en métal noble est inférieure à 20%,
  - (b) déparaﬀinage catalytique d'au moins une partie de l'effluent issu de l'étape (a), en présence d'un catalyseur comprenant au moins un élément hydro-  
15 déshydrogénant et au moins un tamis moléculaire choisi dans le groupe formé par ZBM-30, EU-2 et EU-11.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel
  - l'étape (a) se déroule à une température de 200-500°C, sous une pression de 2-  
25 MPa, avec une vitesse spatiale de 0,1-10h<sup>-1</sup>, en présence d'hydrogène à un  
20 taux compris entre 100-2000 litre d'hydrogène/litre de charge,
  - l'étape (b) se déroule à une température de 200-500°C, sous une pression de 1-  
25MPa, avec une vitesse volumique horaire de 0,05-50h<sup>-1</sup>, et en présence de  
50-2000 litre d'hydrogène/litre d'effluent entrant dans l'étape (b).
- 25 3. Procédé selon la revendication 2 dans lequel la totalité de l'effluent de l'étape (a) est traité dans l'étape (b).
4. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel l'effluent issu de l'étape (a) est distillé de façon à séparer les gaz légers et au moins un résidu contenant les  
30 composés à point d'ébullition supérieur à au moins 340°C, ledit résidu étant soumis à l'étape (b).
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'effluent issu de l'étape (b) est distillé de façon à séparer une huile contenant les composés à point  
35 d'ébullition supérieur à au moins 340°C.

6. Procédé selon la revendication 5 comportant une distillation atmosphérique suivie d'une distillation sous vide du résidu atmosphérique.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la charge soumise à l'étape (a) a subi préalablement un hydrotraitement puis éventuellement une séparation de l'eau, de l'ammoniac et de l'hydrogène sulfuré.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que dans le catalyseur de l'étape (a) la fraction des particules de métal noble ayant une taille inférieure à 2 nm représente au plus 2 % pds du métal noble déposé sur le catalyseur.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que dans le catalyseur de l'étape (a) au moins 70 % des particules de métal noble présentent une taille supérieure à 4 nm.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le support est choisi dans le groupe formé par une silice-alumine, une alumine halogénée, une alumine dopée au silicium, un mélange alumine-oxyde de titane, une zircone sulfatée, une zircone dopée au tungstène, seul ou en mélange.
11. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que le support comprend en outre au moins une matrice amorphe choisie dans le groupe formé par l'alumine, l'oxyde de titane, la silice, l'oxyde de bore, la magnésie, la zircone, l'argile.
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le support est constitué d'une silice-alumine amorphe.
13. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le support de l'étape a) contient 1 - 95 % poids de silice et le catalyseur 0,05 - 10 % poids de métal noble.
14. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le métal noble du catalyseur de l'étape (a) et le métal hydro-déshydrogénant du catalyseur de l'étape (b) sont choisis dans le groupe formé par le platine et le palladium.

15. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le catalyseur de déparaffinage catalytique contient également au moins une zéolithe choisie dans le groupe formé par Nu-10, EU-1, EU-13, ferrierite, ZSM-22, theta-1, ZSM-50, ZSM-23, Nu-23, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-48, ISI-1, KZ-2, ISI-4, KZ-1.
16. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'effluent issu de l'étape (b) est soumis à une étape d'hydrofinition avant d'être distillé.
17. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la charge hydrocarbonée traitée contient au moins 20 % volume de composés bouillant au-dessus de 340°C.
18. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la charge hydrocarbonée traitée est choisie dans le groupe formé par les effluents issus d'unité Fischer-Tropsch, les distillats sous vide issus de la distillation directe du brut, les distillats sous vide issus d'unités de conversion, les distillats sous vide provenant d'unités d'extraction d'aromatiques, les distillats sous vide provenant de désulfuration ou d'hydroconversion de résidus atmosphériques et/ou de résidus sous vide, les huiles désasphaltées, les résidus d'hydrocraquage ou tout mélange des dites charges.

FIG.1

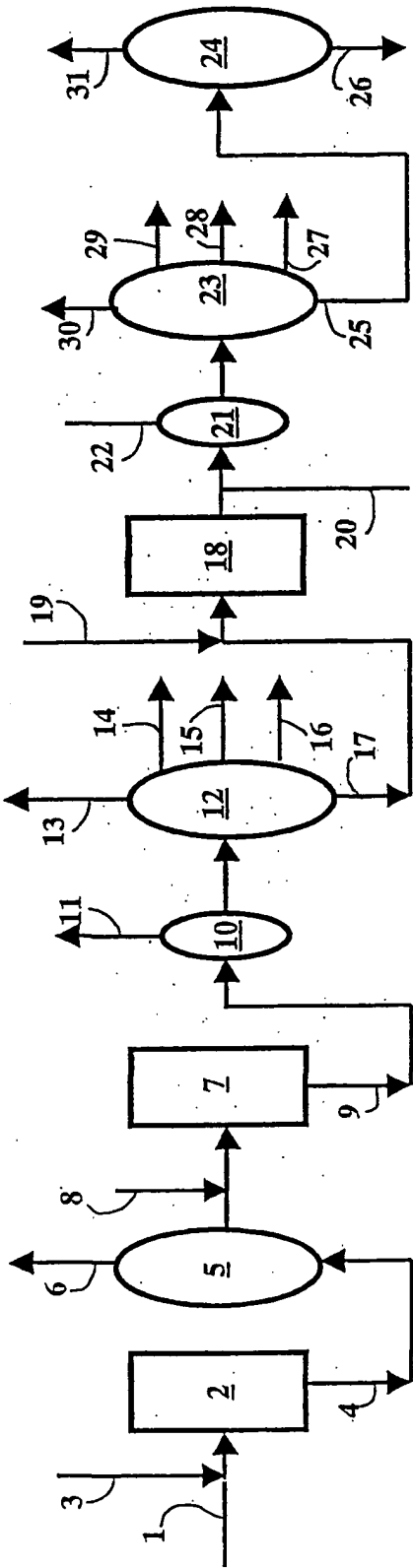


FIG.2

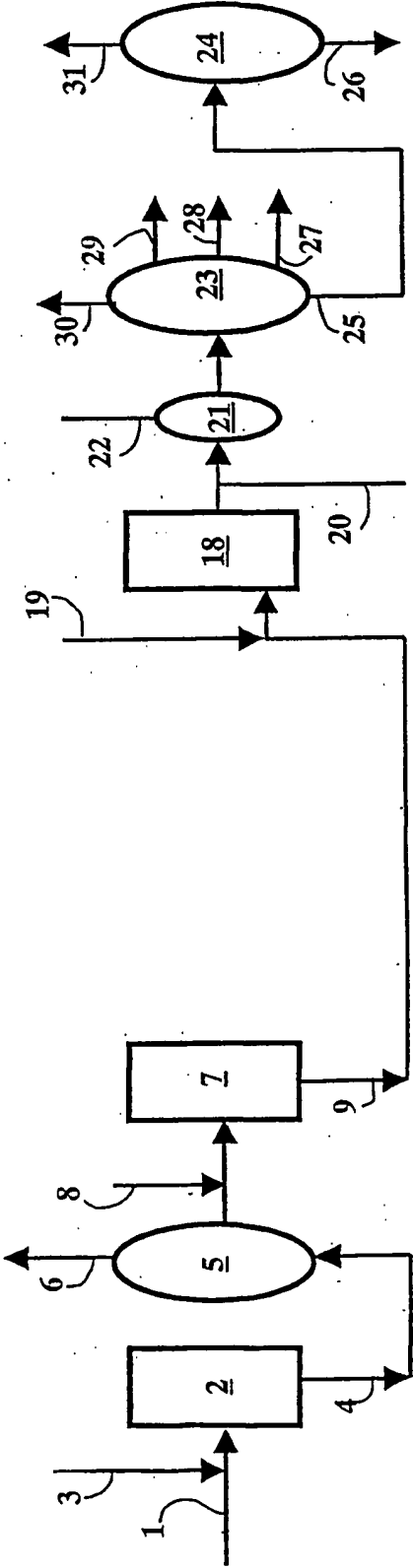
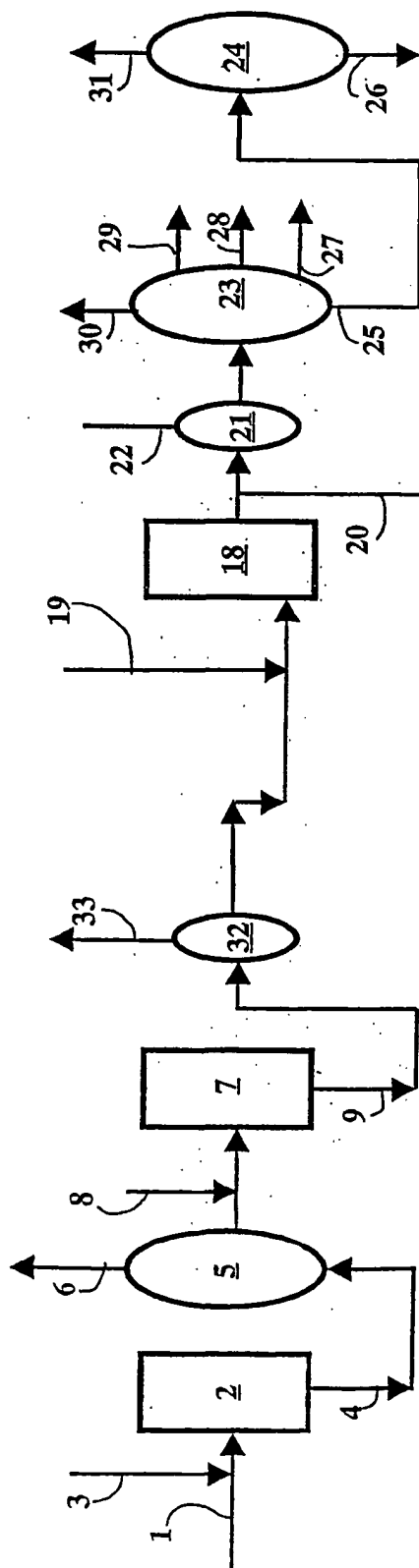


FIG.3



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ational Application No

PCT/FR 01/03976

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C10G65/04 C10G65/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	FR 2 792 946 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 3 November 2000 (2000-11-03) claims 1-16	1-14, 16-18 15
Y	WO 99 41336 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO ;MCVICKER GARY BRICE (US); SOLED STU) 19 August 1999 (1999-08-19) claims 1,2,7	1-14, 16-18
A	FR 2 698 863 A (ELF AQUITAINE) 10 June 1994 (1994-06-10) page 1, line 10 - line 12	1-18



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*A\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 May 2002

Date of mailing of the international search report

14/05/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De Herdt, O

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/03976

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2792946	A	03-11-2000	FR 2792946 A1	03-11-2000
			JP 2000345171 A	12-12-2000
			NL 1015035 C2	12-02-2001
			NL 1015035 A1	31-10-2000
WO 9941336	A	19-08-1999	AU 744504 B2	28-02-2002
			AU 3290699 A	30-08-1999
			CA 2319024 A1	19-08-1999
			EP 1054942 A1	29-11-2000
			JP 2002503756 T	05-02-2002
			WO 9941336 A1	19-08-1999
FR 2698863	A	10-06-1994	FR 2698863 A1	10-06-1994
			CA 2129662 A1	23-06-1994
			EP 0625125 A1	23-11-1994
			WO 9413583 A1	23-06-1994
			JP 7503699 T	20-04-1995



## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

 1<sup>re</sup> Internationale No  
 rui/FR 01/03976

 A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
 CIB 7 C10G65/04 C10G65/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C10G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y A	FR 2 792 946 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 3 novembre 2000 (2000-11-03) revendications 1-16	1-14, 16-18 15
Y	WO 99 41336 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO ; MCVICKER GARY BRICE (US); SOLED STU) 19 août 1999 (1999-08-19) revendications 1,2,7	1-14, 16-18
A	FR 2 698 863 A (ELF AQUITAINE) 10 juin 1994 (1994-06-10) page 1, ligne 10 - ligne 12	1-18



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## \* Catégories spéciales de documents cités:

\*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

\*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

\*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

\*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

\*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*1\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*8\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 mai 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14/05/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

De Herdt, O

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

de Internationale No  
PCT/FR 01/03976

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2792946	A	03-11-2000	FR 2792946 A1	03-11-2000
			JP 2000345171 A	12-12-2000
			NL 1015035 C2	12-02-2001
			NL 1015035 A1	31-10-2000
WO 9941336	A	19-08-1999	AU 744504 B2	28-02-2002
			AU 3290699 A	30-08-1999
			CA 2319024 A1	19-08-1999
			EP 1054942 A1	29-11-2000
			JP 2002503756 T	05-02-2002
			WO 9941336 A1	19-08-1999
FR 2698863	A	10-06-1994	FR 2698863 A1	10-06-1994
			CA 2129662 A1	23-06-1994
			EP 0625125 A1	23-11-1994
			WO 9413583 A1	23-06-1994
			JP 7503699 T	20-04-1995